

(11)Publication number:

05-051309

(43) Date of publication of application: 02.03.1993

(51)Int.CI.

A61K 7/13

(21)Application number: 03-232191

(71)Applicant: SHISEIDO CO LTD

(22) Date of filing:

20.08.1991

(72)Inventor: ISHIKAWA HIROSHI

# (54) ACIDIC DYEING AGENT COMPOSITION FOR HAIR

# (57) Abstract:

PURPOSE: To obtain an acidic hair dyeing agent composition by improving its utility giving fluidity while satisfying essential conditions such as dyeing properties and washing resistance as an acidic hair dyeing agent and using the xantham gum having as a thickening agent.

CONSTITUTION: (A) Xanthan gum as a thickening agent is blended with (B) bentonite and/or crosslinkable sodium polyacrylate in the ratio of 0.5–5.0wt.% component A and 0.1–1.0wt.% total amount of the component B and preferably (C) 0.01-5.0wt.% total amount of one or more silicones to give an acidic dyeing agent having excellent dyeing properties, washing resistance and fluidity and in the case of possession of the component C. having smooth touch after use besides these characteristics. The component is applicable to a hair dyeing composition also useful as rinse after shampooing by making the most of characteristics as a one-pack type agent.

# **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

# (19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-51309

(43)公開日 平成5年(1993)3月2日

(51)Int.Cl.5

識別記号

庁内整理番号

FΙ

技術表示箇所

A 6 1 K 7/13

8615-4C

審査請求 未請求 請求項の数2(全 6 頁)

(21)出願番号

特願平3-232191

(71)出願人 000001959

株式会社資生堂

(22)出願日

平成3年(1991)8月20日

東京都中央区銀座7丁目5番5号

(72)発明者 石川 浩

神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株

式会社資生堂研究所内

(74)代理人 弁理士 舘野 千惠子

# (54)【発明の名称】 頭髪用酸性染毛料組成物

# (57)【要約】

【目的】 キサンタンガムを増粘剤として用いた染毛料 組成物において、染着性や耐洗浄性が良好で、かつ使用 後の感触を滑らかにする。

【構成】 キサンタンガムを0.5~5.0重量%と、 ベントナイトおよび/または架橋性ポリアクリル酸ナト リウムを0.1~1.0重量%配合する。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 増粘剤としてキサンタンガムを0.5~ 5. 0重量%と、ベントナイトおよび/または架橋性ボ リアクリル酸ナトリウムを合計量で0.1~1.0重量 %とを配合したことを特徴とする頭髪用酸性染毛料組成

【請求項2】 増粘剤としてキサンタンガムを0.5~ 5. 0重量%と、ベントナイトおよび/または架橋性ポ リアクリル酸ナトリウムを合計量で0.1~1.0重量 %と、さらに一種もしくは二種以上のシリコーンを合計 10 量で0.01~5.0重量%配合したことを特徴とする 頭髮用酸性染毛料組成物。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は染着性、耐洗浄性等の酸 性染毛料としての必須条件を満足しながら、使用時の感 触を良好なものにする頭髪用酸性染毛料組成物に係わる ものである。

#### [0002]

【従来の技術およびその課題】従来、頭髪用酸性染毛料 20 は酸性染料とアルコール類(多くはベンジルアルコール が使用される。)と有機溶剤とpH調整用の酸(多くは クエン酸が使用される。) を主成分とし、これに使用時 に頭髪から垂れ落ちしないように増粘剤を配合したもの が市販されている。しかしながらpH調整が1.5~ 4. 5 (良好な染着性、耐洗浄性を得るためにはこの範 囲が好ましく、平均は3前後。)と、かなり強い酸性側 にする必要があり、このような条件下で使用される増粘 剤はかなり限定される。その中で増粘剤として有効なも のにキサンタンガムが知られている(特公平2-322 53号公報)。しかし、従来知られているキサタンガム 配合の染毛料は流動性に乏しく、手にとってから頭に塗 布する時、一塊となってタレ落ちたり頭髪に延ばし難い ものである。そのため染着性の点で満足できるものは得 られ難く、実用に際して改善が望まれていた。本発明は、 このような従来の欠点を解決して、染着性、耐洗浄性等 の酸性染毛料としての必須条件を満足しながら、流動性 を与えた使用性の良い頭髪用酸性染毛料組成物を提供す ることを目的とする。

# [0003]

【課題を解決するための手段】本発明は、増粘剤として キサンタンガムを0.5~5.0重量%と、ベントナイ トおよび/または架橋性ポリアクリル酸ナトリウムを合 計量で0.1~1.0重量%とを配合したことを特徴と する頭髪用酸性染毛料組成物である。本発明において は、酸性下で安定なキサンタンガムを増粘剤として用 い、使用性の改良剤としてベントナイトおよび/または 架橋性ポリアクリル酸ナトリウムを併用する。これらの 高分子化合物はキサンタンガムのみを配合した酸性染毛 料に比べて使用性を大巾に向上させるが、キサンタンガ 50

ム単独の場合の粘度を大きく変化させるものではない。 【0004】本発明に至るに当たって、キサンタンガム と共存させ得る各種無機系の高分子を検討した結果、ケ イ酸塩のケイ酸マグネシウムアルミニウムの内、マグネ シウム塩を多量に含むもの(MgOとして10%以上) や、挟雑物を含むものは安定性が悪くキサンタンガムと 共存できなかった。しかしベントナイトが非常に有効で あることを確認した。また、有機高分子はpHを中性付 近にしたもので1.5~4.5に調整すると安定性が悪 くなるものが多く、わずかに架橋性ポリアクリル酸ナト リウムが良い結果を与えた。ことでキサンタンガムとし ては、例えば、ケルトロ―ル, ケルトロールT (いずれ も香栄興業社製商品名)等が挙げられ、その配合量は 0.5~5.0重量%である。0.5重量%未満では頭 髪に塗布した時粘度が低くタレ落ちを生じ、5.0重量 %を超えると粘度が高く流動性が得られない。ベントナ イトとしては、例えば、クニピアG-4(クニミネ工業 社製商品名)が挙げられ、また架橋性ポリアクリル酸ナ トリウムとしては、例えば、スミカゲルNP-1020

(住友化学工業社製商品名), アクアリックCA (日本

触媒化学社製商品名)等が挙げられる。 これらの配合量

は合計量で0.1~1.0重量%である。0.1重量%

未満ではその効果を発揮せず、1.0重量%を超えると

流動性を失うことになる。

【0005】さらに本発明では、増粘剤としてキサンタ ンガムを0.5~5.0重量%と、ベントナイトおよび **/または架橋性ポリアクリル酸ナトリウムを合計量で** 0.1~1.0重量%と、さらに一種もしくは二種以上 のシリコーンを合計量で0.01~5.0重量%配合し 30 たことを特徴とする頭髪用酸性染毛料組成物が提供され る。本発明によれば、酸性染毛料組成物中にさらにシリ コーン類を0.01~5.0重量%配合することによ り、使用感が大巾に向上する。このため、本発明の組成 物は、一剤型の染毛料組成物であり、かつ使用性が良好 であるという特徴を生かして、シャンプー後のリンス・ 染毛兼用組成物としての応用も可能である。

【0006】本発明で用いられるシリコーン類として は、次のようなものが挙げられ、これらのうちの一種も しくは二種以上を混合して用いることができる。

(1) 40

[0007]

【化1】

#### FD中に記録.

(CH, ), SiO[(CH, ), SiO], Si(CH, ),

(nは、3~650の整数)で表されるジメチルポリシ ロキサン。

(2)

[0008]

【化2】

(3)

特開平5-51309

```
FD中に記録
               C_BH_{5}
                                      *
                                        (CH_3)_3 Sio[(CH_3)_2 Sio]_n [(C_6 H_5)_2 Sio]_n Si(CH_3)_3
      (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiO(SiO)<sub>n</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>
                                        (n, mは、その和が1~500の整数)で表されるメ
               CHs
                                        チルフェニルポリシロキサン。
                                        (3)
(nは、1~500の整数)
                                        [0010]
[0009]
                                        【化4】
【化3】
                (CH_3)_3SiO[(CH_3)_2SiO]_n[(CH_3)SiO]_mSi(CH_3)_3
                                         (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>
                                         (0C_2H_4)_k(0C_3H_6)_lR
                                      ※変性ポリシロキサン。
(式中、Rは炭素数1~12のアルキル基、炭素数1~
6のアルコキシ基または水酸基を示し、nは1~10
                                        (4)
                                        [0011]
0、好ましくは20~30の整数を、mは1~20、好
ましくは2~10の整数を、kは0~50、好ましくは
                                        【化5】
                                                     FD中に記録
20~30の整数を、1は0~50、好ましくは20~
30の整数をそれぞれ示す。)で表されるポリエーテル※
              FD中に記録
[116]
              R(CH_3)SiO[(CH_3)_2SiO]_n[(CH_3)(CH_2CH_2CH_2NH_2)SiO]_nSi(CH_3)R
(式中、Rはメチル基またはメトキシ基を示し、nは1
                                      ☆(5)
~500、mは1~50の整数を示す。) で表されるア
                                        [0012]
ミノ変性ポリシロキサン。
                                   ☆
                                        [化7]
                  (CH_3)_8Si0[(CH_3)_2Si0]_n[(CH_3)Si0]_mSi(CH_3)_2
                                      ◆ (nは1~400、好ましくは1~250の整数を示
(式中、Rは炭素数1~3のアルキレン基を示し、nは
                                        す。)で表されるフッ素変性ポリシロキサン。
1~500、好ましくは1~250の整数を、mは1~
50、好ましくは1~30の整数をそれぞれ示す。)で
                                        (7)
表されるエポキシ変性ポリシロキサン。
                                        [0014]
(6)
                                        [化9]
                                        HO(CH_2)R[(CH_3)_2SiO]_n(CH_3)_2SiRCH_2OH
[0013]
[化8]
                                        【化10】
   (CH_3)_3SiO[(CH_3)SiO]_nSi(CH_3)_3
                                     40
                 (CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>
                 CF s
                  (CH_3)_3Si0[(CH_3)_2Si0]_n[(CH_3)Si0]_nSi(CH_3)_3
                                            R - CH(OH)CH<sub>a</sub>
                                        ル変性ポリシロキサン。
(式中、Rは存在しないか、または炭素数1~4のアル
キレン基を示し、n, mは、それぞれ1~500、好ま
                                        (8)
しくは1~200の整数を示す。)で表されるアルコー 50
                                       [0015]
```

5

【化11】

$$(CH_s)_sSiO[(CH_s)SiO]_n[(CH_s)SiO]_mSi(CH_s)_s$$

$$R_1 R_2 - (C_6H_5)$$

【化12】

(式中、R,は炭素数2~18のアルキル基、R,は存在 しないか、または炭素数1~4のアルキレン基、R,は 炭素数10~16のアルキル基を示し、n, mは、それ ぞれ1~500、好ましくは1~200の整数を示 す。) で表されるアルキル変性ポリシロキサン。 (9)

[0016]

【化13】

$$\begin{array}{c}
R_1 \\
R_2 - \text{Sio} \\
\vdots \\
R_1
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
R_1 \\
\vdots \\
Sio \\
R_1
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
R_1 \\
\vdots \\
Si - R_2
\end{array}$$

(式中、R<sub>1</sub>はメチル基または一部がフェニル基を表 し、Rzはメチル基または水酸基を表す。また、nは 3,000~20,000の整数を表す。) で表される 高分子シリコーン。これらのシリコーンのうち、特にメ チルフェニルポリシロキサン (例えばシリコーンKF5 6:信越化学株式会社製)、ジメチルシロキサン・メチ ル (ポリオキシエチレン)シロキサン共重合体< E. O (平均付加モル数、以下同様) = 20~30>(例えば シリコーンSC-9450:信越化学株式会社製)から 成る群より選ばれる少なくとも一種のシリコーン類を用 いると、使用感や染着性が改善されるのみならず、安定 性の点でも極めて優れた組成物が得られる。また、高分 子シリコーンの具体例としては、ゴム状ジメチルポリシ ロキサン (重合度n=5000~8000: 信越化学株 式会社製)が挙げられる。上記のシリコーン類の配合量 は組成物全体量の0.01~5.0重量%である。0. 01重量%未満では所望の効果が得られない。また5. 0重量%を超えて用いると、べたつきが生じ、使用感が 悪くなる。

【0017】本発明の頭髪用酸性染毛料組成物に含まれ るものとしては、この他に、酸性染料、アルコール類、 有機溶剤、pH調整用酸等が挙げられる。以下、これら の構成物質について説明する。本発明で使用される染料 は人体に対して有害な作用を示さない医薬品、医薬部外\*

> 配合 黒色-401号 紫色-401号 黄色-4号 ベンジルアルコール

\* 品および化粧品の着色に使用することが許可されている 「医薬品等に使用する事の出来るタール色を定める省 令」に掲示されている法定色素が極めて有効で、その配 合量は0.01~2.0重量%が望ましい。また、本発 明の組成物をリンス兼用の染毛料組成物として使用する 場合には、0.001~0.1重量%が適当である。本 発明で使用されるアルコール類は、n-ブチルアルコー ル、sec‐ブチルアルコ‐ル、シクロヘキサノール、 ブチルセルソルブ, ベンジルアルコール, 2-フェノキ シエタノール、フェニルエタノールからなる(水に難溶 性の) 脂肪族アルコール, 芳香族アルコール, 多価アル 20 コール等が挙げられ、これらの群より選ばれる少なくと も一種のアルコールを3~10重量%配合する。

【0018】本発明で使用される有機溶媒は、テトラヒ ドロフルフリルアルコール, n-メチルピロリドン, エ チレンカーボネート等の環状ケトン類やエーテル類、メ チル/エチル:セルソルブ,メチル/エチル:カルビト ール、1、3ープチレングリコール、ジプロピレングリ コール、プロピレングリコール等の多価アルコール類等 が挙げられ、これらの群より選ばれる少なくとも一種の 有機溶媒を10~50重量%配合する。本発明で使用さ 30 れるpH調整用の酸としては、クエン酸,リンゴ酸,酢 酸、乳酸、蓚酸、酒石酸、ギ酸、レブリン酸等の有機 酸、リン酸、塩酸等の無機酸がある。配合量は組成物の pHを1.5~4.5になるように配合する。更に、と れらの配合成分の他に、シリコーン類を使用する場合に は、その分散・可溶化剤としてノニオン活性剤であるポ リオキシエチレン<E. O=10~30モル>2-オク チルドデカノールエステルや、ポリオキシエチレン硬化 ヒマシ油エステルくE. 〇=40~60>を用いてもよ い。また、本発明の染毛料は系の安定性、pHを損なわ 40 ない範囲であれば上記の成分の他に、防腐剤、キレート 剤、香料等を配合することも可能である。

[0019]

【実施例】次に本発明の実施例について説明する。 実施例1

0.2(%)

0.3

0.1

5.0

特開平5-51309

```
テトラヒドロフルフリルアルコール 12.0
クエン酸 2.0
キサンタンガム 1.0
ベントナイト (クニピアG、クニミネ工業社製) 0.5
精製水 残部
合計 100.0
```

製法

\* H4.0~4.2 に調整し均一な粘稠液を得た。とのものの粘度は、7500cPs(B型粘度計;ローターNo.4,12R/M)であった。

イトを徐々に添加し粘稠液を調製する。この粘稠液に染 10 【0020】比較例1

料の黒色401号、紫色401号、黄色4号を加え、p\*

精製水にテトラヒドロフルフリルアルコールとベンジル

アルコールを加え、この中にキサンタンガムとベントナ

# 配合

0.2(%) 黒色-401号 0.3 紫色-401号 0.1 黄色-4号 ベンジルアルコール 5. 0 テトラヒドロフルフリルアルコール 12.0 クエン酸 2. 0 キサンタンガム 1. 0 残部 精製水 100.0 合計

 このものの粘度は、7600cPs (B型粘度計;ロー メートの・4, 12R/M)であった。実施例1および [0021]

比較例1の試料を6名に使用テストしてもらい、次の評※

【表 1 】

評価項目	実施例 1		比較例 1	
耐洗净性	耐シャンプー		耐シャンプー	
	かなり有り	5名	かなり有り	0名
流動性	やや有り	1	やや有り	1
	流動しない	0	流動しない	5

また、染着効果については、いずれも濃褐色に着色され ★れは流動性の違いが影響しているものと考えられる。 たが、実施例のほうが、より深い仕上がりとなった。と★ 【0022】実施例2

### 配合

黒色-401号	0.2(%)
紫色-401号	0.3
黄色-4号	0.1
ベンジルアルコール	5. 0
テトラヒドロフルフリルアルコ―ル	12.0
クエン酸	0.6
キサンタンガム	1. 0
架橋性ポリアクリル酸ナトリウム	0.5
(スミカゲルNP-100,住友化学工業社製)	
<b>培制</b> 水	建部

1VI / C 05 5 /Co	M	111	
黒色-401号			0.2(%)
紫色-401号			0.3
黄色-4号			0.1

9		
ベンジルアルコール	5.	0
テトラヒドロフルフリルアルコール	12.	0
オクタメチルシクロテトラシロキサン	2.	5
ジメチルポリシロキサン	0.	5
(前記(9)で示した髙分子シリコーンの一般式	で、	
R <sub>1</sub> およびR <sub>2</sub> はメチル基、n=10,000)		
グリセリン	0.	5
ボリオキシエチレン(100)硬化		
ヒマシ油エステル	1.	0
クエン酸	0.	6
キサンタンガム	1.	0
ベントナイト(クニピアG、クニミネ工業社製)	0.	5
精製水	残部	3
合計 1	00.	0

# 製法

精製水にテトラヒドロフルフリルアルコールとベンジル アルコールを加え、この中にオクタメチルシクロテトラ シロキサンにジメチルシロキサンを溶解し、グリセリン とポリオキシエチレン(100)硬化ヒマシ油エステル の混合物に加えて乳化したものを加える。次いでクエン 20 【0024】実施例4(カラーリンスタイプの染毛料) 酸を加え、この中にキサンタンガムとベントナイトを徐米

\* 々に添加し粘稠液を調製する。この粘稠液に染料の黒色 401号、紫色401号、黄色4号を加え、pH3.8 ~4. 1 に調整し均一な粘稠液を得た。このものの粘度 は、7000cPs (B型粘度計;ローターNo. 4, 12R/M) であった。

黒色-401号	0.	02	(%)
紫色-401号	0.	0 3	
黄色-4号	0.	0 1	
ベンジルアルコール	3.	0	
テトラヒドロフルフリルアルコール	8.	0	
オクタメチルシクロテトラシロキサン	3.	0	
ジメチルポリシロキサン	0.	6	
(前記(9)で示した髙分子シリコーンの一般式	で、		
R,およびR,はメチル基)			
ポリオキシエチレン(100)硬化			
ヒマシ油エステル	0.	7	
1,3プチレングリコール	15.	0	
クエン酸	0.	6	
キサンタンガム	1.	0	
ベントナイト	0.	5	
精製水	残部		
合計 1	00.	0	

# 製法

た。

### [0025]

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、 流動性に富み、染着性や耐洗浄性が良好な頭髪用酸性染

毛料組成物が提供される。また、シリコーン類を用いた 上記の配合量で実施例3と同様にして均一な粘稠液を得 40 場合には、上記の特性に加えて、さらに使用後の感触が 滑らかな頭髪用酸性染毛料組成物が提供される。また、 この染毛料組成物は一剤型としての特徴を生かして、シ ャンプ一後のリンス兼用のタイプにするなど、頭髪用化 粧料として広範囲の応用が可能である。